



TITLE:

Studies on Diffusions and Solubilities in Liquids under Pressures(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hiraoka, Hiroyuki

CITATION:

Hiraoka, Hiroyuki. Studies on Diffusions and Solubilities in Liquids under Pressures. 京都大学, 1959, 理学博士

ISSUE DATE:

1959-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210644>

RIGHT:

氏 名	平 岡 弘 之 ひら おか ひろ ゆき
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 7 号
学 位 授 与 の 日 付	昭和34年3月23日
学 位 授 与 の 要 件	理学研究科化学専攻・博士課程修了者 (学位規則第5条第1項該当)
学 位 論 文 題 目	Studies on Diffusions and Solubilities in Liquids under Pressures (高压下における液体内の拡散および溶解度に関する研究) (主 査)
論 文 調 査 委 員	教 授 城野和三四 教 授 佐々木申二 教 授 高 木 秀 夫

論 文 内 容 の 要 旨

液体の物理化学的性状の研究には、平衡状態におけるものと、速度過程におけるものとあるが、液体の問題を考察するには、両者の研究が必要である。速度過程である拡散に関する従来の研究は、ほとんど、すべて一気圧のもとで行なわれてきた。これらの研究では、温度と密度とが同時に変化するため、拡散に対する温度と密度の効果を分離して考察することができない。非電解質液体について、高压下で自己拡散係数の測定された例は、二硫化炭素と四塩化炭素だけである。平岡は、拡散係数の測定に、一般に用いられている毛細管法が、高压下においても用いられるように境界条件を入れて拡散方程式を解き、ベンゼンの自己拡散係数、ベンゼン内の硫黄および沃素の拡散係数を、温度15°Cから51°Cまで、圧力1気圧から900 kg/cm²までの範囲で測定した。1気圧下の測定結果は、隔膜法による既知の結果とよい一致を示した。平岡は、

$$E_v = E_p + RT^2(\alpha/\beta)(\partial \ln D / \partial p)_T$$

なる式を用いて、定容活性化エネルギー(E_v)を定圧活性化エネルギー(E_p)から求めているが、その結果は、実験的に等容線から求めた結果とよく一致している。Eyring は、液体の圧縮率が小さいために、活性化容積の項は無視することができ、したがって、 E_v が E_p に等しいとして理論を進めているが、本研究の結果は、このような取り扱いが誤っていることを示した。すなわち、ベンゼンの自己拡散については、 $E_p = 2,780 \text{ cal/mole}$, $E_v = 780 \text{ cal/mole}$ であって、両活性化エネルギーは大きな相違を示す。これは活性化容積に起因するものであって、液体内の問題には、外圧でなく、内圧をとることによって説明することができる。高密度の気体の拡散の E_v が液体の値と同程度であることから、平岡は、通常密度の非電解質液体内の分子運動が、高密度気体内のそれと本質的には差異がないことを示した。ベンゼン溶液内の沃素は、大部分ベンゼンと Charge transfer complex を作っているが、これが拡散速度を主として決定するとしたのでは、本実験の結果を説明できない。したがって、ベンゼン内の沃素の拡散速度は主として単独の沃素分子により決定されているという見解を平岡は示した。拡散の一般理論は、拡散係数 D と粘度係数 η との積を絶対温度 T で除した $D\eta/T$ が、一定分子容に対して一定値を与えることを要求している。

本実験の結果は、温度および圧力の広い範囲にわたってこの関係が成立することを示した。Eyring の理論にしたがって、拡散の活性化機構と粘度のそれとが同じであると仮定できるならば、

$$D\eta/kT = \lambda_1/\lambda_2\lambda_3$$

となり、液体内の分子の配列の状態を知ることができる。計算の結果は、平板的なベンゼン分子が微視的には層をなして配列していることを示しており、興味ある結果である。

つぎに、平岡は、液体の平衡状態の物理化学的性状に関する研究として、圧縮アセチレンガスおよび圧縮エチレンガスの液体への溶解度を研究した。アセチレンのような溶質については、1気圧下の測定のみでは activity の濃度変化を知ることができないので、高圧下の測定が必要である。また、溶液の熱力学的性状を基礎づける研究には、部分分子容の知識が必要である。しかし、液体内に溶けている液体の部分分子容を高圧下で測定することは、実験的に困難であり、ほとんど測定例がない。平岡は、高圧下で用いられる部分分子容測定装置を考案して、アセチレンの水、メタノール、ベンゼンおよびアセトン内の部分分子容を測定し、この結果と溶解度の値を用いて、一般の気体の溶液とは非常に違った性質をもつアセチレン溶液につき、熱力学的研究を行なった。アセチレンの activity は、水およびメタノール中では溶媒分子の会合が、また、ベンゼン中ではアセチレンとベンゼンの内圧の差が主たる原因となって、Raoult の法則より正に偏倚し、テトラヒドロフラン中ではアセチレンと溶媒の間の水素結合形成が主な原因となって、Raoult の法則より負に偏倚する。さらに、activity の温度変化から、液体アセチレンが、水、メタノールおよびテトラヒドロフランに溶解する際は、溶解熱 (ΔH) が負、すなわち、発熱溶解であり、ベンゼンに溶解する際は溶解熱が正、すなわち、吸熱溶解となることを見出した。部分分子容の測定結果は、測定されたすべての溶液に対して、混合の容積変化が負であることを示した。したがって、アセチレンとベンゼンの間にも、沃素とベンゼンの間と同様の、Lewis 型の酸塩基相互作用があることを、平岡は推論した。これは、最近の Hildebrand の研究結果とも一致する。

エチレンのベンゼンに対する溶解度については、温度 150°C、圧力 200kg/cm² まで測定し、150kg/cm² 以上の圧力になると、溶解度が圧力の上昇とともに減少することを見出した。同様の現象は、窒素—アンモニア系について見出されているが、その例は少ない。

要するに、平岡は、通常密度の非電解質液体内の拡散は、固体内の拡散との類似よりも、高密度の気体内の拡散に似ていることを示し、また、アセチレン溶液の特性は、溶媒とアセチレンとの間の Lewis 型の強い酸塩基相互作用の結果であることを見出した。

論文審査の結果の要旨

主論文は、液体内における拡散という速度論的な研究と、溶解という平衡論的立場からの研究とにより、液体内の諸問題を考察したものである。

第一部は、圧力下における拡散に関する研究であって、従来行なわれた、大気圧のもとにおける非電解質液体内の拡散に関する研究では、温度および密度が同時に変化するために、この二つの独立変数の拡散に及ぼす影響を、おのおの、分離して考察することは不可能であった。ところが、本研究では、1気圧から 900kg/cm² までの圧力下で、ベンゼンの自己拡散係数およびベンゼン内の硫黄 (S₈) 沃素 (I₂) の拡散係数を測定し、非電解質液体内の分子の拡散と密度の関係を知ることができた。高圧下におけるこのよう

な拡散の研究としては、二硫化炭素の自己拡散に関する唯一の報告があるが、その結果は、信頼度についていくらか疑問の点があるとされている。したがって、本研究は、この分野の研究としては初めてのものと考えられる。

拡散の理論として、最もよく用いられている Eyring の理論では、定圧下における拡散の活性化エネルギーと定容下におけるそれとが等しいとして理論を進めていたが、本研究の結果から、通常密度のベンゼンに対しても、この仮定が全然成立しないことが判った。すなわち、等しい容積の点を結んだ等容線からも、あるいは、本研究者が、初めて試みたより正確な熱力学的方法によっても、定容活性化エネルギーは、定容活性化エネルギーの $1/3$ 以下であって、今まで、全然無視されていた活性化容積の影響が非常に大きいことが指摘された。これは、従来の理論では、圧力として外圧を用いていたためであり、液体内の問題に関しては、内圧が重要であることを意味する。これらの結果として、液体の空孔理論の要求するような、拡散に対する高いポテンシャルエネルギー障壁が、通常密度のベンゼンには存在しないことを結論した。Drickamer は、非常に高密度の気体の拡散係数の測定から、定容活性化エネルギーに対して液体のそれとはほぼ等しい値を与えている。したがって、本研究の結果によって、高密度気体内の分子運動と非電解質液体内のそれとが本質的に差異のないことが明らかにされた。

しかし、ベンゼン内の硫黄の拡散からみると、高密度に圧縮されてくるにつれて、定容活性化エネルギーがかなり大きな値を示し、液体が密度増加とともに格子模型に近づくことを思わせる。また、ベンゼン内の沃素の拡散については、charge transfer complex が拡散速度に関与していると仮定したのでは実験結果を説明できない。この点は、従来の常圧下の測定値からは疑問とされていた問題であるが、本研究の結果から得られたところの、活性化容積の小さいことなどから、単独の沃素 I_2 が、おもに拡散にあずかるという新しい解釈をした。

第二部は、高圧下におけるアセチレンおよびエチレンの、溶解度の研究である。溶液を研究する際に、activity の濃度による変化を知ることがまず第一に必要であり、また、溶液の理論的考察には部分分子容の知識が必要である。本研究者は、水、メタノール、ベンゼンおよびテトラヒドロフランを溶媒として、高圧下でアセチレンの溶解度を測定することにより、activity の濃度変化を求めた。また、高圧下において測定可能な装置を考案して、水、メタノール、ベンゼンおよびアセトン溶媒内におけるアセチレンの部分分子容を測定し、従来、実験的困難のため、全く無かったところの圧縮気体の濃厚溶液の部分分子容の数値を与えた。かくして、溶解度の結果を併せ考察することにより、アセチレン溶液のこれまで知られていた特異な性質に新しい解釈を示した。

それによると、アセチレンの水溶液は Raoult の法則より正に偏倚し、溶解熱は負の値であり、かつ、溶解に際しての溶解エントロピーの減少が異常に大きいことを、溶解度測定の結果から知った。これらの結果は、偽氷格子模型をアセチレンの水溶液の場合に対しても仮定することにより、初めて解決できることを示した。アセチレンのベンゼン溶液は、Raoult の法則よりも正に偏倚し、溶解度の結果は、一応、Hildebrand の正則溶液の理論から予期される値を示した。しかし、部分分子容測定の結果は、ベンゼンアセチレン分子間にも Lewis 型の酸塩基相互作用があると仮定しなければならない値を与えた。それ故に、上述の、溶解度の見かけの Hildebrand の理論との一致は、エントロピーからの寄与とエンタルピー

からの寄与が相殺して起こった偶然の一致であると結論した。この見解は、最近の、Hildebrand の研究によっても確かめられている。

メタノールおよびテトラヒドロフラン溶液内では、ともにアセチレンと溶媒分子との間に強い相互作用があることが考えられ、部分分子容の測定結果もこれを支持しているが、メタノール溶液の場合は Raoult の法則より正に、テトラヒドロフラン溶液内では負に偏倚することを見出した。これは、メタノール溶液内では、メタノール分子自身の会合が問題になってくるために、正に偏倚したのである。

エチレンのベンゼンに対する溶解度を最高温度 150°C 、最高圧力 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ までの条件下で、測定を行なった結果では、この場合は、アセチレンの場合ほどの強い相互作用が見出されなかった。このような条件下での溶解度測定の例はこれまで少なく、本研究によって、 150°C において $150\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力のもとでは、溶解度が圧力の上昇とともに減少することを見出した。このような特異な現象は、アンモニアに対する窒素の溶解について報告されているだけである。

参考論文は 8 編（うち 4 編は故 帰山 亮との共著、1 編は大杉治郎との共著）あり、4 編は、それぞれ水、メタノール、ベンゼンおよびテトラヒドロフラン溶媒に対する圧縮アセチレンガスの溶解度に関する実験的研究、1 編は、液体内での部分分子容に関する研究、1 編は、水蒸気およびアセチレンの fugacity についての計算である。その他の 2 編は、ベンゼンの自己拡散および気体内の拡散についての予備的研究に関するものであって、いずれも、平岡弘之の研究能力のすぐれていることを充分に示すものと考えられる。以上、平岡弘之の論文は、理学博士の学位論文として充分価値があるものと認められる。

〔主論文公表誌名〕

工業化学雑誌「高圧シンポジウム」(近刊号予定)

〔参 考 論 文〕

- The Solubilities of Compressed Acetylene Gas in Liquids, I. The Solubility of Compressed Acetylene Gas in water
(圧縮アセチレンガスの気体への溶解度 I 報 圧縮アセチレンガスの水への溶解度)
The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 24 (1954), No. 1.
- The Solubilities of Compressed Acetylene Gas in Liquids, II. The Solubility of Compressed Acetylene Gas in Methanol
(圧縮アセチレンガスの液体への溶解度 II 報 圧縮アセチレンガスのメタノールへの溶解度)
共著者 ~ 帰山 亮
The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 25 (1955), No. 1.
- The Solubilities of Compressed Acetylene Gas in Liquids, III. The Solubility of Compressed Acetylene Gas in Benzene
(圧縮アセチレンガスの液体への溶解度 III 報 圧縮アセチレンガスのベンゼンへの溶解度)
共著者 ~ 帰山 亮
The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 25 (1956), No. 1.

- The Solubilities of Compressed Acetylene Gas in Liquids, IV. The Solubility of Compressed Acetylene Gas in Tetrahydrofuran
 (圧縮アセチレンガスの液体への溶解度 IV 報 圧縮アセチレンガスのテトラヒドロフランへの溶解度)
 共著者 ~ 梶山 亮
 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 26 (1959), No. 1.
- The Fugacities of Steam and Acetylene at High Pressures
 (高圧下における水蒸気とアセチレンの逸散能)
 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 26 (1957), No. 2.
- Partial Molal Volumes of Compressed Acetylene Gas in Liquids
 (液体内における圧縮アセチレンガスの部分分子容)
 共著者 ~ 梶山 亮
 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 26 (1957), No. 2.
- Preliminary Studies on Diffusion Coefficients at Pressures
 (圧力下における気体内の拡散係数に関する予備的研究)
 共著者 ~ 大杉治郎・篠田大三郎
 The Review of Physical Chemistry of Japan, Vol. 28 (1958), No. 2.
- Self-diffusion of Benzene under Pressure (圧力下におけるベンゼンの自己拡散)
 Bulletin Chemical Society of Japan, Vol. 23 (1959), No. 4.